Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über das Massenwirkungsgesetz bei der Auflösung schwer löslicher Verbindungen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

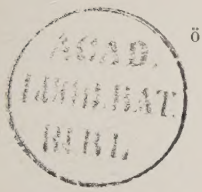
Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 24. Juni 1904, vormittags 10 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Georg Muhs.



Opponenten:

Herr Dr. phil. **K. Bartsch,**

Herr Dr. phil. **R. Franke.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1904.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0031

Vorliegende Arbeit wurde vom Wintersemester 1902/1903 bis zum Wintersemester 1903/1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle

Herrn Privatdozenten Dr. **Herz**

für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die wertvolle Unterstützung bei der Ausführung derselben und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Schon in den frühesten Zeiten der Geschichte der Chemie war man bestrebt, den Mechanismus chemischer Reaktionen kennen zu lernen, und suchte nach Theorieen die Wirkungsweise der Körper auf einander zu erklären. Die einfachsten wie die kompliziertesten Vorstellungen mussten, dem jeweiligen Stande der Kenntnisse entsprechend, zu Erklärungsversuchen dienen. Aber keine behielt dauernden Einfluss auf die Entwickelung der Chemie, bis im Jahre 1775 T. Bergmann seine Theorie über die Wirkungsweise chemischer Kräfte aufstellte.

Nach seiner Vorstellung verhalten sich zwei chemisch mit einander reagierende Körper wie mechanische Massen auf die zwei entgegengesetzt gerichtete Kräfte einwirken, sodass also die Reaktion im Sinne der grösseren von beiden Kräften verlaufen muss.

Diese chemischen Kräfte, die für ihn nur von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängen, müssen also nach seiner Vorstellung immer eine vollständige Umsetzung bewirken, da sie ja so lange in Wirksamkeit bleiben, als noch umwandlungsfähige Substanz vorhanden ist. Bergmann liess bei seiner Theorie die Mengenverhältnisse der reagierenden Körper ausser acht, und sie musste daher aufgegeben werden, als im Jahre 1777 C. F. Wenzel einen solchen Einfluss nachwies. Er wollte die chemische Verwandtschaft der Säuren zu den Metallen messen und von der Überlegung ausgehend, dass in gleicher Zeit aufgelöste Metallmengen ihren Oberflächen proportional seien, setzte er Metallstücke von gleicher Oberfläche der Einwirkung verschiedener Säuren

aus und sagt über die Wirkung: „Wenn ein Saueres in einer Stunde eine Drachma von Kupfer oder Zink auflöst, so braucht ein halb so starkes Saueres zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und Wärmen in allen diesen Fällen einander gleich bleiben."

Unabhängig von Wenzel sprach 1801 C. L. Berthollet die Ansicht aus, dass der Verlauf der chemischen Reaktionen, nicht nur durch die Art der Stoffe und die Temperatur bedingt sei, sondern dass auch die im Reaktionsgebiete befindliche Menge der Stoffe eine Hauptrolle spielte. In der folgenden Zeit wandte sich jedoch das allgemeine Interesse der Experimentalchemie zu, und Arbeiten von Wilhelmy, Vernon Harcourt und Esson, die sich mit dem Mechanismus chemischer Reaktionen beschäftigten fanden wenig Beachtung. Erst Guldberg und Waage gelang es durch ihre grundlegenden Arbeiten: „Etude sur les affinités chimiques[1]) und: „Über die chemische Affinität[2])" das allgemeine Interesse diesem Gebiete wieder zuzuwenden und die Lehre von der chemischen Massenwirkung experimentell und theoretisch durchzuarbeiten.

In der ersten Arbeit sprachen Guldberg und Waage die Ansicht aus, dass das Resultat eines chemischen Prozesses nicht allein von denjenigen Stoffen abhinge, welche die neue chemische Verbindung eingehen, sondern auch von allen anderen anwesenden Stoffen, besonders von den Lösungsmitteln. Auf Grund ihrer Versuche fanden sie dann das Gesetz, dass die chemische Kraft, mit der Stoffe auf einander einwirken, der „aktiven Masse" dieser Stoffe proportional ist, wobei sie unter „aktiver Masse" die Menge verstehen, mit der ein bestimmter Stoff in der Volumeneinheit des Körpers auftritt, in dem die Reaktion vor sich geht, das heisst also seine Konzentration.

---

[1]) Als Universitätsprogramm erschienen d. 1. September 1867 Deutsch v. R. Abegg in Ostwald's Klassikern.

[2]) 1879, Journ. pract. Chem. [2] 19,69.

Guldberg und Waage haben zum Studium der chemischen Affinität vorzugsweise diejenigen chemischen Prozesse benutzt, in welchen die chemische Reaktion in merklichem Maasse gleichzeitig in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen kann. Und sie schreiben darüber in ihrer zweiten Arbeit folgendes:

Dergleichen Prozesse sind bisher in der Chemie als vereinzelte Phänomene betrachtet worden. Wir glauben indessen Grund zu haben, die Auffassung geltend zu machen, dass gerade diese Prozesse, in denen gleichzeitig zwei entgegengesetzte Reaktionen zum Vorschein kommen als die eigentlichen oder vollkommenen chemischen Prozesse zu betrachten sind, und dass im Gegensatz dazu die Fälle in denen nur die eine Seite der Reaktion zu Tage tritt, als unvollkommene chemische Prozesse anzusehen sind, welche sich jedoch ohne Schwierigkeit unter erstere einordnen lassen.

Die verschiedenartigsten Umstände können Veranlassung dazu geben, dass ein chemischer Prozess sich als solch unvollkommener Prozess dartun muss.

Die entgegengesetzte Reaktion kann schon dann nicht zur Erscheinung kommen, wenn einer oder mehrere der neugebildeten Stoffe sich der weiteren Reaktion entziehen. Ist z. B. einer der neugebildeten Stoffe gasförmig, so wird er sich ganz oder teilweise verflüchtigen und sich dadurch der Einwirkung entziehen. Wenn z. B. Salzsäure auf Zink einwirkt, so erhält man Chlorzink und der Wasserstoff entweicht in Gasform. Schliesst man aber die Flüssigkeit hermetisch in einem Gefässe ein und hindert dadurch den Wasserstoff am Entweichen, so tritt auch die entgegengesetzte Reaktion ein, und es bildet sich ein Gleichgewicht, bei dem alle vier Stoffe nebeneinander bestehen. Die entgegengesetzte Reaktion kommt auch dann scheinbar nicht zustande, wenn eins der entstehenden Produkte unlöslich ist und sich dadurch, dass es ausfällt, der weiteren Einwirkung entzieht. Aber auch diese Reaktionen stehen nicht im Gegensatze zu den ersten,

da auch hier entsprechend der — allerdings oft sehr kleinen — Konzentration der gesättigten Lösung des ausgefallenen Körpers ein Gleichgewicht gebildet wird. Es besteht hier also nicht ein qualitativer, sondern nur ein quantitiver Unterschied.

Zur Erkenntnis dieser von Guldberg und Waage in der zweiten Arbeit bewiesenen Tatsachen kommt man schon durch theoretische Betrachtungen über das in der ersten bewiesene Gesetz, dass die Wirksamkeit der Konzentration der reagierenden Stoffe proportional ist.

Denn[1]) dadurch, dass die aufeinander einwirkenden Stoffe infolge dieser Wirksamkeit verschwinden und die Reaktionsprodukte sich anhäufen, entsteht eine Ursache, welche eben diesen Vorgang behindert und schliesslich zum Stillstand bringt.

Denn die entstandenen Stoffe haben in dem Maasse, in dem sie sich bilden, immer mehr die Neigung die Ausgangsstoffe wieder zurückzubilden, und es tritt schliesslich ein Zustand ein, wo die in jedem Augenblick umgewandelte Menge der Ausgangsmaterialien gleich der zurückgebildeten Menge der Reaktionsprodukte ist. Dieser Zustand entspricht einem dynamischen Gleichgewicht, das den Namen des chemischen Gleichgewichtes führt.

Diese chemischen Gleichgewichte werden sich bei den zuerst genannten Vorgängen, bei denen die Gesamtheit der reagierenden Stoffe in allen Teilen physikalisch und chemisch gleichartig (homogen) bleibt, am besten beobachten lassen; während bei den anderen Umsetzungen, bei denen das System heterogen wird, sich die Gleichgewichtszustände oft kaum experimentell nachweisen lassen.

Das erste berühmte Beispiel für die chemischen Gleichgewichte wurde von Berthelot und Péan de St. Giles[2]) noch vor der genauen Entwickelung des

---

[1]) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, III. Aufl. 290.
[2]) Ann. chim. phys. 1862; 65,385; 66,5; 68,225.

Massenwirkungsgesetzes durch Guldberg und Waage bei der Esterbildung aufgefunden;
die Reaktion:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

verläuft nicht vollständig in der Richtung von links nach rechts, sondern sie kehrt sich nach einiger Zeit um, so dass sich ein Gleichgewicht einstellt. Bringt man z. B. 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Alkohol zusammen, so herrscht Gleichgewicht wenn vorhanden sind:

$^1/_3$ Mol. Alkohol +
$^1/_3$ Mol. Säure +
$^2/_3$ Mol. Ester +
$^2/_3$ Mol. Wasser.

Es muss sich natürlich derselbe Gleichgewichtszustand einstellen, wenn man Ester und Wasser zusammenbringt.

Ein Vorgang, wie der der Esterbildung kann in folgender allgemeiner Form zum Ausdruck gebracht werden:

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows B_1 + B_2$$

In diesem Ausdruck bedeuten:

A_1, A_2, B_1, B_2 die Stoffe und die beiden Pfeile bedeuten, dass die Reaktion umkehrbar ist. Eine Reaktion, in der beliebig viele Stoffe zusammenwirken, kann dann also durch die allgemeine Form

$$A_1 + A_2 + A_3 + \cdots \rightleftarrows B_1 + B_2 + B_3 + \cdots$$

ausgedrückt werden. Damit die Reaktion im Sinne der linken Seite des Ausdruckes verlaufen kann, ist es nötig, dass Moleküle der zur Reaktion erforderlichen Stoffe (A_1, A_2 . . .) in einem Punkte zusammentreffen. Die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens wird direkt proportional den Konzentrationen sein, die für die Stoffe mit den entsprechenden kleinen Buchstaben: (a_1, a_2, a_3 . . .) bezeichnet werden sollen.

Die Geschwindigkeit (v) der Reaktion wird nun aber noch von einem anderen Faktor (k) abhängig sein, der durch äussere Einflüsse bedingt ist, der aber natürlich für eine bestimmte Reaktion unter denselben Bedingungen immer der gleiche ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Glieder der linken Seite ist also:

$$v = k \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot \cdots$$

Dieselben Überlegungen gelten ebenso für die auf der rechten Seite stehenden Stoffe: und durch Einführung der entsprechenden Bezeichnungen kommt man hier zu der Gleichung:

$$v_1 = k_1 \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \cdot \cdots$$

Wie schon weiter oben bemerkt. ist das chemische Gleichgewicht dann erreicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Reaktionen gleich, d. h.

$$v = v_1$$

geworden ist. Es ist also auch

$$k \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdots = k_1 \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \cdot \cdots$$

oder

$$\frac{a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdots}{b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \cdots} = \frac{k_1}{k} = C$$

C ist hier als Quotient zweier konstanter Faktoren auch eine konstante Zahl.

Bringt man nicht wie bisher angenommen wurde A_1, A_2, A_3 . . . . Moleküle zur Reaktion, sondern allgemein ausgedrückt:

$$n_1 A_1,\ n_2 A_2,\ m_1 B_1,\ m_2 B_2 \ldots .,$$

so dass man den Ausdruck erhält

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \cdots \rightleftarrows m_1 B_1 + m_2 B_2 + m_3 B_3 + \cdots$$

so wird die Reaktionsgeschwindigkeit den Potenzen der Konzentrationen (a_1^{n1}, a_2^{n2} . . .) proportional sein. Man erhält also die Gleichungen:

$$v = k \cdot a_1^{n1} \cdot a_2^{n2} \cdot a_3^{n3} \cdot \ldots \text{ und}$$
$$v_1 = k_1 b_1^{m1} \cdot b_2^{m2} \cdot b_3^{m3} \cdot \ldots$$

Woraus sich die Konstante des Massenwirkungsgesetzes als

$$\frac{a_1^{n1} \cdot a_2^{n2} \cdot a_3^{n3} \ldots}{b_1^{m1} \cdot b_2^{m2} \cdot b_3^{m3} \ldots} = C$$

ergiebt.

Diese Konstante C ist als Quotient von k_1 und k von denselben Bedingungen abhängig wie diese.

Das Gesetz, nach dem die Veränderungen der Gleichgewichtskonstante erfolgen, kann nach Le Chatelier[1]) entsprechend dem allgemeinen Naturgesetze vom kleinsten Zwange folgendermassen ausgesprochen werden: Jede Änderung eines der Faktoren des Gleichgewichtes erzeugt eine Umwandlung des Systemes nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Änderung im entgegengesetzten Sinne erfährt als dem der ursprünglichen Änderung.

Wird z. B. ein chemisches System bei konstant gehaltenem Volumen erwärmt, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach der Richtung, nach der die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft.

Für das Studium der chemischen Gleichgewichte werden die Systeme im festen Aggregatzustande wegen der geringen Reaktionsfähigkeit fester Körper kaum in Betracht kommen. Dagegen sind im flüssigen, gelösten und gasförmigen Zustande sehr viele Gleichgewichte untersucht worden. Besonders der gasförmige Zustand scheint hierfür sehr geeignet, da alle Gase sich vollkommen mit einander mischen und homogene Systeme liefern. Zu den am besten untersuchten Gasreaktionen, die die Gesetzmässigkeit der chemischen Massenwirkung erkennen lassen,

---

[1]) Equilibres 210, zitiert nach Nernst, Theoretische Chemie, II. Aufl. 611.

gehört die Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementeu:

$$H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$$

Bei den Gasen werden die Konzentrationen nach der Avogadroschen Regel durch die Drucke gemessen. Bezeichnet man den Druck des Wasserstoffes mit p_1, den des Joddampfes mit p_2 und den des Reaktionsproduktes mit p, so muss sich die Gleichung ergeben:

$$\frac{p_1 \cdot p_2}{p^2} \quad C.$$

Diese Gleichung sagt uns, dass Wasserstoff und Jod nur bis zu einem Gleichgewichtszustande mit einander reagieren, bei dem Wasserstoff, Jod und Jodwasserstoff nebeneinander bestehen, und die Konzentration wird immer denselben Wert

$$\frac{p_1 \cdot p_2}{p^2}$$

haben.

Weiter ergibt sich, dass das Gleichgewicht durch Variation des Druckes nicht verändert werden kann:

Vermehrt oder vermindert man den Druck, so dass der Druck des Wasserstoffes $n\,p_1$ wird, so werden die anderen Druckwerte $n\,p_2$ und $n\,p$ und man erhält die Gleichung:

$$\frac{n\,p_1 \cdot n\,p_2}{n^2 p^2} = C$$

woraus man durch kürzen von n wieder den vorigen Ausdruck erhält. Dass dies wirklich zutrifft, ist für diesen Fall von Hautefeuille[1]), Lemoine[2]) und besonders von Bodenstein[3]) nachgewiesen worden.

Betrachtet man die chemischen Gleichgewichte in Lösungen, so hat man für die Drucke die Konzentrationen

[1]) Compt. rend. 64,618.
[2]) Ann. chim. phys. [5] 12,145.
[3]) Zeitschr. physik. Chem. 22,1 f.

einzusetzen. Im Übrigen gelten hier dieselben Beziehungen wie bei den Gasen. Bezeichnen wir also die Konzentration der Stoffe A, A_1, B, B_1, die in folgender Beziehung zu einander stehen

$$A + A_1 \rightleftarrows B + B_1$$

mit den entsprechenden kleinen Buchstaben a, a_1, b, b_1, so haben wir die Gleichung

$$C \cdot a \cdot a_1 = b \cdot b_1$$

Hierbei werden sich nun oft wesentliche Vereinfachungen ergeben, welche die Bestimmung des Gleichgewichtes erleichtern.

Ist einer der Körper bei einer solchen Reaktion schwer löslich (z. B. A), und wird er in solcher Menge angewandt, dass er während der ganzen Dauer des Versuches auch in fester Form vorhanden ist, so wird die Lösung immer mit diesem Körper gesättigt erscheinen, da für die durch die Reaktion verschwundene Menge wieder neue in Lösung gehen muss. Unter diesen Umständen wird also die Wirkung des Körpers A konstant sein. Man kann also für C·a eine neue Konstante K einführen und erhält dann:

$$K = \frac{b \cdot b_1}{a_1}$$

Weiter kann man sich aber auch den Fall denken, dass bei einer solchen Reaktion ein schwer löslicher Körper entsteht, der zum Teil ausfällt und infolgedessen auch eine konstante Wirkung ausüben wird.

Ist dies zum Beispiel der Stoff B so wird auch b in die Konstante hineigenommen werden können, so dass man die Gleichung erhält:

$$K = \frac{b,}{a,}$$

Man hat also hier nur zwei Stoffe zu bestimmen, wenn man die Konstante berechnen will.

Ebenso wie bei den bis jetzt besprochenen Beispielen liegen die Verhältnisse bei den Lösungen von Elektroiyten. Handelt es sich z. B. um Kochsalz, das in Wasser In die Ionen $Na^{\cdot}$ u. Cl' gespalten ist, so wird sich das folgende Gleichgewicht einstellen:

$$[Na^{\cdot}] . [Cl'] = k . [NaCl].$$

Sehr wichtig sind diejenigen Fälle, in denen durch Zusammentreten der Ionen ein schwer löslicher Körper abgeschieden wird. Findet eine solche Ausfällung statt, so muss die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit an dem Bodenkörper gesättigt sein, und in einer gesättigten wässrigen Lösung eines Elektrolyten besteht folgendes zusammengesetztes Gleichgewicht. Einmal steht der feste Körper im Gleichgewicht mit dem nicht dissociierten Anteil des in Lösung befindlichen gleichen Stoffes; sodann ist aber dieser nicht dissociierte Anteil seinerseits im Gleichgewicht mit dem dissociierten Teil oder den Ionen des gleichen Stoffes.

Das erste Gleichgewicht ist durch das Gesetz der proportionalen Konzentration [1]) geregelt, welches aussagt, dass in zwei angrenzenden Gebieten oder Phasen die Konzentration jedes Stoffes, der in beiden Gebieten vorkommt, in einem konstanten Verhältnis stehen müssen. Bezeichnet man daher die Konzentration eines Stoffes A im ersten Gebiet mit a', im zweiten Gebiet mit a'', so gilt

$$a' = k \cdot a''$$

wo k ein Koefficient ist, der von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängt.

Längst bekannte Spezialfälle dieses Gesetzes sind die Tatsachen, dass jede Flüssigkeit bei bestimmter Temperatur einen bestimmten Dampfdruck hat, und dass die Aufnahmefähigkeit einer Flüssigkeit für ein Gas dem Druck

[1]) Ostwald, die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.

des über der Flüssigkeit stehenden Gases proportional ist. (Henry'sches Gesetz.)

Da es sich hier um einen Stoff (den festen Körper) von unveränderlicher Konzentration (a') einerseits handelt und k bei derselben Temperatur auch immer denselben Wert hat, so muss die Konzentration (a'') des nicht dissociierten Anteils in der Lösung einen ganz bestimmten Wert haben.

Für das zweite Gleichgewicht haben wir im einfachsten Falle, dass die Ionen der Verbindung einwertig sind, wenn wir die Konzentration der Ionen mit a und b und die des nicht dissociierten Anteiles mit c bezeichnen:

$$a \cdot b = k \cdot c$$

Da c wie wir eben gesehen haben bei gegebener Temperatur konstant ist, so muss es auch k c und somit a b sein.

Es findet also Gleichgewicht zwischen dem festen Körper und der darüber stehenden Flüssigkeit statt, wenn das Produkt der Konzentration der beiden Ionen, in die der feste Körper zerfällt einen bestimmten Wert hat. Wir können das Produkt kurzweg das Löslichkeitsprodukt nennen.

Besteht der Elektrolyt aus mehrwertigen Ionen in der Zusammensetzung $A_m B_n$, so nimmt das Löslichkeitsprodukt die Gestalt an

$$a^m b^n = \text{const.}$$

Jedesmal, wenn in einer Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt eines festen Körpers überschritten ist, ist die Flüssigkeit in Bezug auf den festen Körper übersättigt; jedesmal, wenn in der Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt noch nicht erreicht ist, wirkt diese lösend auf den festen Körper.

Eine einfache Folge dieses Gesetzes ist auch die Erscheinung, dass durch Zusatz eines Körpers, der ein gleiches Ion liefert wie der schon in Lösung befindliche, die Löslichkeit des letzteren vermindert wird.

Handelt es sich um eine gesättigte Lösung und gilt für den in Lösung befindlichen Körper die Gleichung:

$$a \cdot b = k \cdot c,$$

so muss bei Vermehrung der Konzentration b, da kc konstant ist, a kleiner werden, das heisst die Dissociation des Körpers zurückgehen. Da aber die Lösung an undissociiertem Körper gesättigt ist, so muss derselbe ausfallen.

In dem nachstehenden experimentellen Teile sollen alle diese Erwägungen praktische Anwendung finden.

Experimenteller Teil.

Als erstes Beispiel für die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes zur Aufklärung von Reaktionsvorgängen sollen hier die Vorgänge zwischen Magnesiumsalzen und Ammoniak einerseits und zwischen Magnesiumhydroxyd und Ammoniumsalzen andererseits besprochen werden.

Fügt man zu der Lösung eines Magnesiumsalzes Ammoniak, so entsteht, wenn die Lösung neutral und frei von Ammoniumsalz war, ein aus Magnesiumhydroxyd bestehender Niederschlag, aber die Fällung ist auch bei grossem Überschuss von Ammoniak nicht vollständig. War die Lösung von Anfang an sauer, oder enthielt sie Ammoniumsalz, so kann die Fällung völlig ausbleiben.

Diese wohlbekannten Verhältnisse hat man früher allgemein durch die Annahme erklären wollen, dass die Magnesiumsalze sich mit den Ammoniumsalzen zu Doppelsalzen vereinigen, welche von Ammoniak nicht zersetzt werden. Veranlassung zu dieser Annahme scheint die Existenz krystallisierbarer Doppelverbindungen des Chlorids und des Sulfats mit den entsprechenden Ammoniumsalzen gegeben zu haben.

Obige Angabe findet sich noch heute in den Lehr- und Handbüchern[1]) der allgemeinen und analytischen Chemie. Trotzdem zeigt sie sich bei näherer Betrachtung als nicht befriedigend.

[1]) z. B. V. v. Richters Lehrbuch der anorg. Chemie X. Aufl. 1899. Hollemann, Lehrbuch der anorg. Chemie 1900.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass eine „Erklärung“ wie die obige eine zweifache Willkürlichkeit in sich trägt. Einmal wird angenommen, dass in den gemischten Lösungen die Magnesiumsalze mit den Ammoniumsalzen irgend wie verbunden sind, und zwar nicht nur diejenigen Magnesiumsalze, von denen Ammoniumdoppelsalze in fester Form wirklich bekannt sind, sondern auch diejenigen, von denen feste Doppelsalze bis jetzt fehlen. Und dann wird diesen hypotetischen Verbindungen die Eigenschaft gegen Ammoniak beständig zu sein beigelegt. Ausserdem steht die erörterte Anschauung mit der heutigen über den Zustand der Salze in wässriger Lösung in direktem Widerspruch. Man nimmt gewöhnlich an, dass die eigentlichen Doppelsalze in Lösung als solche kaum existieren, und überdies sind auch die einfachen Salze, in die sie primär gespalten werden können, meist in erheblichem Maasse in ihre Ionen dissociiert. In erheblichem Maasse sind nur die sogenannten komplexen Salze oder vielmehr ihre Ionen in Lösung existenzfähig.

Das Kaliummagnesiumchlorid ist nun wie aus der technisch wichtigen Zerlegung des Carnallits durch fraktionierte Krystallisation zur Genüge hervorgeht, ein gewöhnliches Doppelsalz, das in Lösung gespalten ist. Es wäre nun garnicht einzusehen, warum das analog zusammengesetzte Ammoniummagnesiumchlorid sich anders verhalten sollte. Wäre andererseits das Ammoniummagnesiumchlorid ein komplexes Salz, so wäre es gemäss der Theorie der elektrolytischen Dissociation zum grossen Teil in die Ionen NH_4 und $MgCl_3$ gespalten, und es wäre gänzlich unverständlich, warum die Magnesiumchlorionen neben Kaliumionen nicht ebenso gut existenzfähig sein sollten wie neben Ammoniumionen.

Die Unzulänglichkeit der eben erörterten Ansicht, ist auch schon früher empfunden worden.

Ostwald sagt in seinem Werke: „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“, dass in den ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen die Magnesium-

ionen mit Ammoniak zu komplexen Ionen verbunden sind, also die Magnesiumsalze sich gegen Ammoniak verhalten wie z. B. die Zink- oder Kupfersalze.

Indessen verhalten sich die Magnesiumsalze gegen Ammoniak von den Salzen der genannten Schwermetalle bestimmt und charakteristisch verschieden. Während nämlich letztere auch ohne Zusatz von Ammoniumsalz mit Ammoniak klare Lösungen geben können, ist dies bei den Magnesiumsalzen nicht der Fall. Diese geben mit Ammoniak einen aus Magnesiumhydroxyd bestehenden Niederschlag, dessen Menge durch vermehrten Zusatz von Ammoniak zunimmt. Auch in Lösungen, die beträchtliche Mengen Ammoniaksalz enthalten und die bei Zusatz von wenig Ammoniak klar bleiben, kann häufig durch genügenden Ammoniakzusatz ein Niederschlag erzeugt werden.

Da das Ammoniak ein Dissociationsprodukt der Ammoniakmagnesiumionen wäre, so sollte durch vermehrten Zusatz von Ammoniak die Dissociation der letzteren zurückgehen, also eine grössere Menge Magnesium in der Lösung bleiben können, während tatsächlich das Gegenteil stattfindet.

Übrigens wäre die Annahme derartiger den Metallammoniakverbindungen analoger Magnesiumverbindungen in den fraglichen Lösungen ebenso hypothetisch wie die der Ammoniumdoppelsalze. Denn, abgesehen von einer nur auf trockenem Wege dargestellten Verbindung von Chlormagnesium mit Ammoniak, sind solche Körper garnicht bekannt, und jedenfalls nicht aus den ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen dargestellt worden.

Alle diese Erwägungen veranlassten Lovén[1]) zu einer genauen Untersuchung dieser Verhältnisse. Und zwar führte er seine Versuche so aus, dass er Lösungen wechselnder Mengen Magnesiumsalze und Ammoniak in gut verschlossenen Flaschen einige Tage unter zeitweiligem

---

[1]) Z. anorg. Chem. 11,404.

Umschütteln stehen liess, und in der Lösung das Magnesium und das freie Ammonium bestimmte.

Wäre nun die Doppelsalztheorie richtig gewesen, so hätte bei allmählichem Zusatz von Ammoniak zu einer anfangs von Ammoniumsalz freien Lösung eines Magnesiumsalzes zunächst alles Ammoniak verbraucht werden müssen. Wenn aber genug Ammoniumsalz entstanden war, um mit dem in Lösung gebliebenen Magnesiumsalz ein Doppelsalz zu bilden, so durfte weiter zugesetztes Ammoniak keine Wirkung mehr ausüben. Allein keine dieser Folgerungen fand Lovén bei seinen Versuchen bestätigt. Denn alle untersuchten Lösungen enthielten beträchtliche Mengen freies Ammoniak, die sogar das mehrfache von den in Ammoniumsalz übergegangenen betrugen, ohne dass von irgend einem konstanten Verhältnis zwischen den in Lösung sich befindenden Mengen Ammonium- und Magnesiumsalz die Rede sein konnte. Auch gelang es Lovén nachzuweisen, dass sich die Magnesiumsalze, von denen keine Doppelsalze mit Ammoniumsalzen in fester Form bekannt sind, gegen Ammoniak nicht anders verhalten als die von denen sie bekannt sind.

Anders stellen sich diese Tatsachen dar, wenn man sie im Sinne der elektrolytischen Dissociation betrachtet. Gemäss dieser Theorie sind die Ammonium- sowie die Magnesiumsalze in ihren wässrigen Lösungen zum grossen Teil, in sehr verdünnten Lösungen sogar grösstenteils in ihre Ionen gespalten, wogegen das Ammoniak nur schwach in Ammonium und Hydroxyl dissociiert ist. Gemäss dem Massenwirkungsgesetze wird die Dissociation durch Hinzufügung eines der Dissociationsprodukte vermindert. Durch Hinzusetzen eines Ammoniumsalzes, also Vermehrung der Ammoniumionen, wird also die Dissociation des Ammoniaks zurückgehen, und dadurch die Konzentration der Hydroxylionen vermindert werden.

Bei Zusatz von Ammoniak zu einer Magnesiumsalzlösung wird es von den Konzentrationen der Magnesium- und Hydroxylionen abhängen, ob sie sich untereinander in dem Maasse zu Magnesiumhydroxyd verbinden, dass ein Niederschlag entsteht. Es ist also möglich durch Zusatz von Ammoniumsalz die Dissociation des Ammoniaks so sehr zu vermindern, dass die Menge der freien Hydroxylionen nicht mehr genügt, um sich mit den Magnesiumionen zu fällbarem Magnesiumhydroxyd zu verbinden.

Arbeitet man mit verdünnten Lösungen, so wird man in der Praxis die Ammonium- und die Magnesiumsalze als vollkommen dissociiert, das Ammoniak dagegen als undissociiert annehmen können.

Lovén nahm nun folgendes Gleichgewicht an:

$$MgSO_4 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

Für das Gleichgewicht des Ammoniaks gegen Ammonium und Hydroxyl gilt die Gleichung:

I.

$$[NH_4^{\cdot}]\ [OH'] = k_1\ [NH_3]$$

wenn k_1 die Dissociationskonstante des Ammoniaks bedeutet und die in eckige Klammern gesetzten Symbole die Konzentrationen bezeichnen.

Für das Gleichgewicht des Magnesiumhydroxyds gegen die Lösung gilt die Gleichung:

II.

$$[Mg^{\cdot\cdot}]\ [OH']^2 = k_2$$

Aus Gleichung I erhält man

$$[OH'] = \frac{k_1\ [NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}$$

setzt man diesen Wert in die Gleichung II ein so ergibt sich:

$$[Mg^{\cdot\cdot}]\,\frac{[NH_3]^2 k_1^{\,2}}{[NH_4^{\cdot}]^2} = k_2$$

$$\frac{k_2}{k^2} = K$$

$$[Mg^{\cdot\cdot}]\,\frac{[NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} = K_2$$

Die Versuche Lovéns geben in der Tat eine derartige Konstante.

Hierdurch war also die Tatsache, dass Magnesiumsalze bei Gegenwart von Ammoniumsalzen durch Ammoniak nicht gefällt werden, als Folge des Massenwirkungsgesetzes bewiesen.

Einige Jahre nachher hat Herz[1]) über die entsprechenden Gleichgewichte bei Mangan-, Zink- und Kadmiumsalzen berichtet; während aber Lovén das Gleichgewicht nur von der einen Seite zu erreichen versucht hatte, hatte Herz das Gleichgewicht sowohl durch Zusatz von Ammoniak zu den Metallsalzen als auch durch Umsetzung der Metallhydroxyde mit Ammoniumsalzen hergestellt. Dabei ergab sich das merkwürdige Resultat, dass bei der Versuchsanordnung analog den Lovén'schen Versuchen die einfache Geltung des Massenwirkungsgesetzes deutlich war, während bei der umgekehrten Versuchsanordnung eine empirische Konstante den Tatsachen besser Rechnung zu tragen schien als die theoretische Konstante des Guldberg-Waage'schen Gesetzes.

Es erschien daher von Interesse auch das von Lovén beschriebene Gleichgewicht von der anderen Seite herzustellen, also Magnesiumhydroxyd mit Ammoniumsalzen zusammen zu bringen und das System:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons MgCl_2 + 2NH_4OH$$

zu untersuchen.

---

[1]) Z. anorg. Chem. 21,243; 22,297; 23,222; 24,123

Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich für diesen Fall nach Herz[1]) zu:

$$\text{I. } [Mg^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = K_1$$
$$[NH_4^{\cdot}]\,[OH'] = K_2\,[NH_3]$$

$$\text{II. } [OH'] = \frac{K_2\,[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}$$

setzt man den Wert für [OH'] aus Gleichung II in die Gleichung I ein, so erhält man:

$$[Mg^{\cdot\cdot}] \left[\frac{K_2\,[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}\right]^2 = K_1$$

Da nach der Umsetzungsgleichung die Ammoniakkonzentration gleich der doppelten Magnesiumkonzentration ist, dass heisst:

$$[NH_3] = 2\,[Mg^{\cdot\cdot}]$$

so erhält man, wenn man für $[NH_3]$ den Wert $2\,[Mg^{\cdot\cdot}]$ in die Schlussgleichung einsetzt:

$$\frac{4\,[Mg^{\cdot\cdot}]^3 K_2^{\,2}}{[NH_4^{\cdot}]^2} = K_1$$

$$\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^3}{[NH_4]^2} = \frac{K_1}{4K_2^{\,2}}$$

$$\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^{1,5}}{[NH_4^{\cdot}]} = \sqrt{\frac{K_1}{4K_2^{\,2}}} = K.$$

Das zu den Versuchen nötige Magnesiumhydroxyd wurde aus Magnesiumsulfatlösung durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit

---

[1]) Z. anorg. Chem. 21,245.

Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Derselbe wurde darauf im Thermostaten bei 29° mit Chlorammoniumsalzlösung geschüttelt, absitzen gelassen und ein bestimmtes Volumen abpipettiert, in dem das freie Ammoniak mit Nitrophenol als Indikator tritriert werden konnte. Aus dem Ammoniakgehalt und der anfänglichen Konzentration des Ammoniumsalzes sind die im Gleichgewicht befindlichen Konzentrationen des Magnesiums und Ammoniums sofort zu berechnen.

Ursprüngliche Konzentration der NH_4Cl-Lösung	25 ccm. der Gleichgewichtslösung brauchen	Im Gleichgewicht sind
0,7 norm.	79,3 ccm. Säure (0,09835n)	Magnesiums. 0,156n Ammoninms. 0,388n
0,466 norm.	48,7 ccm. Säure (0,1108n)	Magnesiums. 0,108n Ammoniums. 0,25n
0,35 norm.	45,2 ccm. Säure (0,09835n)	Magnesiums. 0,089n Ammoniums. 0,172n
0,233 norm.	28,8 ccm. Säure (0,1108n)	Magnesiums. 0,0638 Ammoniums. 0,106n
0,175 norm.	22,1 ccm. Säure (0,1108n)	Magnesiums. 0,049n Ammoniums. 0,0771n

Daraus folgen die Konstanten

$$\frac{[Mg\cdot\cdot]^{1,5}}{[\overline{NH_4}\cdot]}$$

in der Reihenfolge der Versuche:

0,159
0,140
0,154
0,152
0,141

Diese Konstanz kann als befriedigend bezeichnet werden.

Nicht ganz so gut stimmen die Konstanten bei der Verwendung von Ammoniumnitrat.

Ursprüngliche Konzentration der NH_4NO_3-Lösung	25 ccm. der Gleichgewichtslösung brauchen	Im Gleichgewicht sind
0,35 norm.	37,6 ccm Säure (0,1108 n.)	Magnesiums. 0,0833 n. Ammoniums. 0,1834 n.
0,175 norm.	22.35 ccm. Säure (0,1108 n.)	Magnesiums. 0,0495 n. Ammoniums. 0,076 n.

Diesen Versuchen entsprechen die Konstanten:

0,131
0,145.

Während in den früheren Versuchen von Herz bei den dieser Versuchsanordnung entsprechenden Experimenten mit Mangan-, Zink- und Kadmiumhydroxyd keine Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den Guldberg-Waage'schen Konstanten sich ergeben hatte, ist das hier der Fall. Das kann wohl so gedeutet werden, dass beim Magnesium die Verhältnisse einfacher liegen als bei den anderen Metallen.

Bei den hier besprochenen Versuchen war das Magnesiumhydroxyd als konstant wirkende feste Phase vorhanden und die Konstante liess sich nach dem oben abgeleiteten allgemeinen Ausdruck

$$K = \frac{b \cdot b_1}{a_1}$$

berechnen.

Die folgenden Versuche sollen Gleichgewichte behandeln bei denen zwei Körper als feste Phase mit konstanter Wirkung auftreten, bei denen sich also die Konstante nach dem oben abgeleiteten allgemeinen Ausdruck:

$$K = \frac{b_1}{a_1}$$

berechnen lässt.

In Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie finden sich die auseinandergehendsten Angaben über das Wismutoxychlorid und sein Verhalten.

Das Wismutoxychlorid entsteht nach Jacquelain[1]) durch Einwirkung von Wasser auf Wismutchlorid:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

als weisses krystallinisches Pulver, das nach Phillips[2]) drei Moleküle Wasser, nach Heintz[3]) ein Molekül Wasser enthält, und nach Jacquelain (l. c.), Arppe[4]) und Oesten[5]) beim Trocknen bei 100° wasserfrei wird.

Nach Jacquelain und Grouvelle soll es durch Erhitzen vorübergehend gelb werden und ohne Zersetzung schmelzen; wogegen es nach Arppe beim Erhitzen zerfällt nach

[1]) Ann. chim. phys. 66,113.
[2]) Brandes Arch. [1] 39,41.
[3]) P. A. 66,55.
[4]) P. A. 64,237.
[5]) P. A. 110,428.

$$9\,BiOCl = 2\,BiCl_3 + Bi_7O_9Cl_3$$
$$Bi_7O_9Cl_3 = 3\,BiOCl + 2\,Bi_2O_3.$$

Diese Widersprüche veranlassten Herz[1]) zu einer näheren Untersuchung dieser Verhältnisse.

Zu Kahlbaum'schem Wismutchlorid wurde in der Kälte Wasser gesetzt, der entstandene Niederschlag nach dem Absitzen abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das staubtrockene Pulver zeigte beim Erhitzen auf 130° keine Gewichtsveränderung und entsprach nach seinem Chlorgehalt der Formel BiOCl. Es war also wasserfrei erhalten worden. Beim Erhitzen verändert das Wismutoxychlorid seine weisse Farbe und wird gelb, an den am stärksten erwärmten Stellen sogar braun. Diese Färbung verschwindet zum Teil beim Erkalten wieder, während ein Teil der Substanz die neue Farbe beibehält.

Es scheinen also hier zwei verschiedene Vorgänge nebeneinander zu verlaufen, ein physikalischer, welchem die vorübergehende Umfärbung entspricht, und ein chemischer, der den dauernden Farbenwechsel zur Folge hat. In der Tat zeigt die Analyse, dass eine chemische Veränderung vor sich gegangen ist. Herz ist jedoch der Ansicht, dass hierbei kein einheitlicher Körper entsteht.

Beim Erhitzen des Oxychlorids beobachtet man, dass es in geringem Maasse sublimiert und sich in kleinen Krystallen an den Tiegelwänden absetzt. Der nicht sublimierte Teil lagerte sich ebenfalls zu kleinen Krystallen um. Ausserdem liess sich nachweisen, dass das Oxychlorid durch die Einwirkung des Lichtes, wenn auch nur sehr langsam, dunkel gefärbt wird.

Ausser diesen durch die Arbeit von Herz geklärten Widersprüchen finden sich in Dammers Handbuch die auseinandergehendsten Angaben über die Zersetzlichkeit

[1]) Z. anorg. Chem. 36,346.

des Wismutoxychlorids durch Kalilauge. Während Stromeyer[1]) berichtet, dass verdünnte Kalilauge dem Oxychlorid selbst beim Kochen kein Chlor entzieht, wird nach Warrington[2]) ein Teil des Chlors abgegeben. Jacquelain (l. c.) gibt an, dass das Oxychlorid von heisser konzentrierter Kalilauge unter Bildung von grauschwarzem Bi_2O_3 zersetzt wird, das von Chlor frei ist und nach Phillips[3]) beim Schmelzen gelb wird.

Zur Aufklärung der Erscheinungen bei der Umsetzung zwischen Wismutoxychlorid und Kalilauge wurde eine Reihe Versuche angestellt. Das zu den Versuchen nötige Oxychlorid wurde in der von Herz[4]) beschriebenen Weise dargestellt und im Vakuumexsikkator unter Lichtabschluss getrocknet.

Es wurde auch später immer im Dunkeln aufbewahrt, so dass selbst nach Wochen keine Farbenänderung eingetreten war. Das so gewonnene Oxychlorid wurde mit Kalilauge einige Zeit lang im Thermostaten bei 30° geschüttelt, worauf die anfangs chlorfreie Lösung eine starke Chlorreaktion lieferte.

Es hatte also entgegen der Behauptung von Stromeyer (l. c.) eine Umsetzung stattgefunden, und ich erkannte bald, dass sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand einstellte, der der Umsetzung:

$$BiOCl + KOH \rightleftarrows BiOOH + KCl$$

entsprach.

Da nun bei dieser Reaktion BiOCl und BiOOH als feste Phasen vorhanden sind und ihre Wirkung deshalb konstant ist, so liefert das Massenwirkungsgesetz für diese Umsetzungsgleichung die Beziehung:

---

[1]) P. A. 26,349.
[2]) Phil. Mag. 9,30.
[3]) Phil. Mag. 8,436.
[4]) Z. anorg. Chem. 36,346.

$$[KOH] = K\,[KCl]$$

$$\frac{[KOH]}{[KCl]} = K.$$

Die in Klammern stehenden Symbole sollen die Konzentrationen bedeuten.

Zur Untersuchung des Gleichgewichtes ergab sich der folgende Weg. Überschüssiges Wismutoxychlorid wurde bei 30° mit Kalilauge von bekannter Anfangskonzentration in gut schliessenden Gefässen geschüttelt und nach dem Absitzen in einem abpipettierten Quantum der Lösung die freie Lauge titrimetrisch bestimmt. Aus der Konzentration der Anfangslauge und der Laugenkonzentration im Gleichgewicht, ergibt sich sofort die Chlorkaliumkonzentration. Dabei muss aber darauf geachtet werden, dass sich das Gleichgewicht wirklich eingestellt hat, was bis 12 mal 24 Stunden in Anspruch nahm. Nach einiger Zeit wurde auch noch frisches BiOCl nachgeschüttet, damit es sicher im Überschuss vorhanden war.

In der folgenden Tabelle stehen unter I die Millimol Lauge in 10,07 ccm. Anfangslösung, unter II die Anzahl der Kubikzentimeter einer 0,488 normalen Salzsäure, die zur Neutralisation von 10,07 ccm. Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes nötig sind, unter III die Millimol Lauge im Gleichgewicht, unter IV die Millimol Chlorkalium im Gleichgewicht und unter V die Konstanten.

I	II	III	IV	V
5,68	9,1	4,45	1,23	3,62
4,26	6,8	3,32	0,94	3,53
2,84	4,5	2,2	0,64	3,43

Die Angabe von Phillips, dass das Wismutoxychlorid nach der Behandlung mit Laugen graugelb erscheint, hat sich bei diesen Versuchen bestätigt.

Dass der Bodenkörper beim Schmelzen gelb wird, ist deshalb selbstverständlich, weil sowohl das Oxyd als auch das Oxychlorid beim Erhitzen gelbe Farbe annehmen.

Ganz ähnlich dem Oxychlorid verhält sich das Oxybromid. Nach Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie haben Serullas[1]) und Muir[2]) das Wismutoxybromid aus Wismutbromid und Wasser nach der Gleichung:

$$BiBr_3 + H^2O = BiOBr + 2HBr$$

als weisses, in Wasser unlösliches, in HBr lösliches Pulver erhalten.

Herz[3]) hat es auf demselben Wege als schwach gelbliches wasserfreies Pulver erhalten. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie das Oxydchlorid in etwas stärkerem Maasse.

Zu den Versuchen wurde das Oxybromid analog dem Oxychlorid dargestellt und behandelt. Beim Schütteln mit Kalilauge findet ebenfalls bis zu einem Gleichgewichte die Umsetzung statt:

$$BiOBr + KOH \rightleftarrows BiOOH + KBr.$$

Auch hier ist die Wirkung des BiOBr und BiOOH konstant, da sie als Bodenkörper vorhanden sind. Das Gleichgewicht kann also genau wie beim Oxychlorid ausgerechnet und die Konstante:

$$\frac{[KOH]}{[KBr]} = K$$

ausgerechnet werden.

[1]) Ann. chim. phys. 38,323 und P. A. 14,113.
[2]) Ch. N. 32,277.
[3]) Z. anorg. Chem. 36,348.

Die Versuche sind in der folgenden Tabelle wie oben geschrieben (IV bedeutet jetzt die Konzentration des Bromkaliums).

I	II	III	IV	V
5,68	8,65	4,22	1,46	2,9
4,26	6,55	3,19	1,07	2,98
2,84	4,3	2,1	0,74	2,84

Die Konstanten lassen einen Schluss auf die Löslichkeitsverhältnisse des BiOCl und BiOBr zu. In den berechneten Konstanten ist als konstanter Faktor der Quotient der Löslichkeitsprodukte der festen Phasen, das heisst: des BiOOH und BiOCl bezw. BiOBr enthalten.

Schreibt man die Gleichung ausführlich, so ist:

$$\frac{[KOH]}{[KCl]} = k_1 \frac{[BiOOH]}{[BiOCl]}$$

und $$\frac{[KOH]}{[KBr]} = k_2 \frac{[BiOOH]}{[BiOBr]}.$$

Da es sich bei beiden Reaktionen in der Lösung um die Überführung von BiO-Ionen in BiOOH handelt.

$$BiO^{\cdot} + OH' \rightleftarrows BiOOH.$$

so müssen die Gleichgewichtskonstanten k_1 und k_2 dieselben und die Verschiedenheit der bestimmten Konstanten aus den Tabellen durch die verschiedenen Löslichkeitsprodukte des Oxychlorids und -bromids bedingt sein.

Beim Dividieren der beiden letzten Massenwirkungsgleichungen heben sich also KOH, BiOOH und k_1 gleich k_2 fort:

$$\frac{[KBr]}{[KCl]} = \frac{[BiOBr]}{[BiOCl]}$$

Da nach den unter IV in den Tabellen stehenden Zahlen die Konzentrationen von KBr grösser als die von KCl sind, so muss die Löslichkeit von BiOBr grösser als die von BiOCl sein, und zwar beträgt das Verhältnis ihrer Löslichkeiten im Mittel:

$$\frac{BiOBr}{BiOCl} = \frac{1{,}16}{1}$$

Die bisher angegebenen Versuche mit Laugen von der Normalität 0,28 bis 0,56 ergeben eine befriedigende Übereinstimmung der Konstanten beim Wismutoxychlorid wie beim Oxybromid, die beim letzteren kleiner sind als beim ersteren.

Wählt man dagegen etwas höhere Laugenkonzentration, so erhält man eine neue Konstante und zwar bei beiden Salzen dieselbe.

In folgender Tabelle stehen unter I die Normalitäten der angewandten Laugen und unter II die Konstanten:

I	II
0,8496	46,05
1,058	46,05
1,2281	44,84

Die letzte Konstante scheint etwas schlechter zu stimmen. Zur Titration der im Gleichgewicht befindlichen Lauge in 10,07 ccm. wurden 17,95 ccm. Salzsäure von der Normalität 0,6741 gebraucht und die Konstante daraus zu 44,84 berechnet.

Wie die Rechnung zeigt bedingt bereits ein sehr kleiner Unterschied in der verbrauchten Säuremenge eine sehr grosse Differenz der Konstanten, so dass diese Abweichung vollkommen innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen liegt.

Der Grund für die kollossale Abweichung der Konstanten bei höherer Laugenkonzentration von denen bei niedrigerer kann wohl nur darin zu suchen sein, dass bei der höheren Konzentration eine zweite Umsetzung hervortritt, die sich aber deshalb nicht nachweisen lässt, da der Bodenkörper ein Gemenge mehrerer Körper ist, so dass eine Analyse keinen Schluss auf seine Zusammensetzung gestattet. Berechnen lässt sich die Art der Umsetzung deshalb nicht, weil die Dissociations- und Hydrolysationserscheinungen beim Wismut noch zu wenig untersucht worden sind.

Die gefundenen Konstanten beweisen aber wohl, dass auch hier die Umsetzung gesetzmässig erfolgt und dass hierbei das Oxychlorid wie das Oxybromid gleichmässig angegriffen werden.

Wie bei dem Magnesium, so wäre es auch hier beim Wismut von Interesse gewesen, das Gleichgewicht von der anderen Seite her, d. h. durch Zusammenbringen von Wismuthydroxyd mit Brom- oder Clorkalium zu erreichen.

Die Versuche scheiterten aber daran, dass es mir nicht gelungen ist, reines Wismuthydroxyd darzustellen. Ich ging von reinem Wismutnitrat aus, fällte mittelst Ammoniak und dekantierte mit ammoniakhaltigem Wasser; aber selbst nach acht Wochen langem dauerndem De-

kantieren war das Wismuthydroxyd nicht rein geworden, sondern es war noch deutlich Salpetersäure in ihm nachzuweisen.

Ob es sich hierbei um die Bildung einer Verbindung etwa vom Typus $Bi(OH)_2NO_3$ oder $BiOH(NO_3)_2$ handelt, oder ob eine feste Lösung vorliegt, konnte nicht entschieden werden. Dass es auch bei anderen Hydroxyden unter gewissen Bedingungen nicht gelingt, durch Fällen und Dekantieren reines Metall-Hydroxyd zu erhalten. ist besonders beim Zinkhydroxyd von S. Kurilow[1]) Hantzsch[2]) und W. Herz[3]) beobachtet worden. Der Versuch, das Gleichgewicht auf die oben erwähnte Weise zu erreichen, musste also aufgegeben werden.

Als weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes sollten Gleichgewichte beobachtet werden, die sich bei der Einwirkung von Essigsäure auf weinsaure und oxalsaure Salze der Erdalkalimetalle einstellen. Die Gleichgewichte entsprechen also dem Typus:

$$CaC_4H_4O_6 + 2C_2H_4O_2 \rightleftarrows Ca[C_2H_3O_2]_2 + C_4H_6O_6$$

und

$$CaC_2O_4 + 2C_2H_4O_2 \rightleftarrows Ca[C_2H_3O_2] + C_2O_4H_2.$$

Es fand sich jedoch kein Mittel die im Gleichgewicht befindliche freie Weinsäure neben der freien Essigsäure mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, um das Gleichgewicht zu berechnen.

Ich muss mich daher damit begnügen, die Löslichkeit dieser Salze, von denen das Calciumoxalat wegen seiner Anwendung bei der Analyse besonders wichtig ist, anzugeben.

[1]) Chem. Centrbl. 1901 II, 1222.
[2]) Z. anorg. Chem. 30,295.
[3]) Z. anorg. Chem. 31,357.

Die nachstehend angegebenen Löslichkeitsbestimmungen wurden folgendermassen ausgeführt.

Die aufzulösenden Salze, die ich mir selbst darstellte, wurden im Überschuss mit dem Lösungsmittel bei 27° im Thermostaten so lange geschüttelt, bis Sättigung eingetreten war, was bei allen Salzen mindestens 48 Stunden dauerte. Darauf wurde absitzen gelassen und zur Untersuchung 50,052 ccm. abpipettiert. Es ergab sich jedoch aus einer ganzen Anzahl von Versuchen, dass auch nach längerem Absitzen lassen, die Flüssigkeit noch Teile ungelösten Salzes suspendiert enthielt, die bei der geringen Löslichkeit zu grossen Versuchsfehlern führten. Weitere Versuche ergaben aber, dass sich die Flüssigkeit schnell durch ein schwerdurchlässiges Filter filtrieren liess, ohne dass sich, infolge der hierbei unvermeidlichen geringen Abkühlung, Salz ausgeschieden hätte, von der so erhaltenen klaren Lösung wurden 50,052 ccm. abpipettiert und in, bei 70° im Luftbade getrockneten, gewogenen Glasschalen auf dem Wasserbade eingedampft, wieder bei 70° getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergab dann das Gewicht des Rückstandes.

Untersucht wurden Salze der Erdalkalimetalle mit Weinsäure und Oxalsäure in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser und in Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen.

Calciumtartrat.

Das Calciumtartrat wurde dargestellt durch Fällen einer Lösung von Chlorcalcium mit Kalium-Natriumtartrat in der Kälte. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, zwölfmal mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Zusammensetzung des Salzes wurde derart bestimmt, dass eine abgewogene Menge im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde, wobei gebrannter Kalk zurückblieb.

Es ergaben sich 15.6% Calcium gemäss der Formel:

$$Ca\,C_4\,H_4\,O_6 - 4\,H_2\,O,$$

welcher ein Calciumgehalt von 15,4% entspricht; die Existenz dieses Salzes ist bereits von Anschütz[1]) angegeben worden.

Nachstehende Tabelle enthält die Angaben über die mit diesem Salze angestellten Versuche:

Lösungsmittel	Gramm-Rückstand in 50,052 ccm. I. Versuch	II. Versuch
Wasser	0,0219 gr.	0,0216 gr.
Essigsäure 0,57 normal	0,1079 „	0,1084 „
„ 1,425 „	0,1653 „	0,1620 „
„ 2,85 „	0,1969 „	0,1971 „
„ 3,80 „	0,2045 „	0,2044 „
„ 5,70 „	0,1844 „	0,1845 „
„ 10,09 „	0,1160 „	0,1161 „
„ 16,505 „	0,0337 „	——

Strontiumtartrat.

Eine Lösung von Strontiumchlorid wurde in der Kälte mit Kalium-Natriumtartrat gefällt, und es entstand ein anscheinend amorpher Niederschlag, der in kurzer Zeit krystallinisch wurde. Das Salz wurde abgesaugt, gereinigt und getrocknet wie das vorige.

Da das Strontiumsalz durch Glühen nicht vollständig in das Oxyd übergeht, sondern immer etwas Carbonat enthält, wurde die Analyse so ausgeführt, dass eine ab-

[1]) Ann. d. Chem. 226,200. [1884].

gewogene Salzmenge geglüht und dann mit konzentrierter Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt wurde.

Dem Salz

$$Sr C_4 H_4 O_6 + 3 H_2 O$$

entspricht ein Strontiumgehalt von 30,2% Strontium, während 30,1% gefunden wurden. Das Salz konnte also als rein betrachtet werden. Die nachstehende Tabelle enthält die mit diesem Salze ausgeführten Versuche:

Lösungsmittel		Gramm-Rückstand in 50,052 ccm. I. Versuch	II. Versuch
Wasser		0,1135 gr.	0,1134 gr.
Essigsäure	0,565 normal	0,3395 „	0,3387 „
„	1,425 „	0,4315 „	0,4321 „
„	2,85 „	0,4979 „	0,4982 „
„	3,77 „	0,5247 „	0,5268 „
„	5,65 „	0,4917 „	0,4905 „
„	16,89 „	0,0918 „	0,0919 „

Bariumtartrat.

Das Bariumtartrat wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Strontiumtartrat, bildete aber nicht wie dieses einen krystallinischen Niederschlag, sondern blieb amorph und liess sich sehr schwer trocknen. Die Analyse des trockenen Produktes wurde wie bei dem Strontiumtartrat ausgeführt und ergab ein wasserfreies Salz von der Zusammensetzung:

$$Ba C_4 H_4 O_6.$$

Berechnet: 48,15 % Ba
Gefunden: 48,20 %

Dieses Salz ist ein so feines Pulver, dass bei den Versuchen selbst nach stundenlangem Absitzen die Flüssig-

keit oft nicht völlig klar zu erhalten war; auch setzten sich Teile des Salzes an den Wänden der Flaschen fest, die beim Ausgiessen mitgerissen wurden und selbst bei wiederholtem Filtrieren durch das Filter gingen.

Es mussten deshalb eine weit grössere Anzahl Versuche angestellt werden, um zu brauchbaren Resultaten zu kommen, als bei den vorigen Salzen. Bemerkenswert ist auch, dass die Gesamtlöslichkeit in Essigsäure vom Titer 2,85 durch eine Reihe von Versuchen als 0,1836 gr. bis 0,1738 gr. gefunden wurde, während sich aus der Kurve, die bei allen anderen Salzen gleichmässig verläuft ein Wert von 0,188 gr. ergeben würde.

Die folgende Tabelle bringt die Resultate, der mit diesem Salze angestellten Versuche:

Lösungsmittel	Gramm-Rückstand in 50,052 ccm	
	I. Versuch	II. Versuch
Wasser	0,0323 gr.	0,0332 gr.
Essigsäure 0,565 normal	0,1144 „	0,1158 „
„ 1,424 „	0,1557 „	0,1562 „
„ 2,85 „	0,1736 „	0,1738 „
„ 3,77 „	0,1847 „	0,1890 „
„ 5,65 „	0,1875 „	0,1854 „
„ 16,85 „	0,0218 „	0.0217 „

Die nachstehende Kurventabelle ist so aufgestellt, dass die Anfangsnormalitäten der Essigsäure auf der Ordinate abgetragen sind; und zwar so, dass die Zahlen:

1, 2, 3, 4 . . . .

die Normalitäten angeben. Auf der Abscisse ist das Gewicht des Rückstandes in 50,052 ccm. abgetragen; und zwar so, dass die Zahlen:

1, 2, 3 . . . .

einer Menge von:

0,1, 0,2, 0,3 . . . . gr.

entsprechen.

Kurve I drückt die Löslichkeit des Calciumtartrates aus, II die des Bariumtartrates und III die des Strontiumtartrates.

Calciumoxalat.

Das Calciumoxalat wurde hergestellt durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit Ammoniumoxalat in der Siedehitze. Es wurde mehrere Stunden mit Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, abgesaugt, gewaschen und zwischen Filtrierpapier an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Analyse wurde ausgeführt wie beim Calciumtartrat, ergab aber statt 27,40 % Ca nur 26,92 % Das Salz war demnach nicht rein, und wurde deshalb mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Kohlensäure entwich. Das Salz wurde dann wieder abgesaugt, gewaschen und getrocknet und die Analyse ergab jetzt in Übereinstimmung mit der Formel:

$$CaC_2O_4 + H_2O,$$

statt 27,40 % Ca 27,41 %

Das Salz war also rein.

Die folgende Tabelle bringt die Resultate der Versuche mit diesem Salz.

Lösungsmittel	Gramm-Rückstand in 50,052 ccm.	
	I. Versuch	II. Versuch
Wasser	0,0017 gr.	0,0017 gr.
Essigsäure 0,58 normal	0,0048 „	0,0048 „
„ 2,89 „	0,0058 „	0,0058 „
„ 5,79 „	0,0064 „	0.0064 „

Beim Schütteln mit sehr hochnormaler Essigsäure (16,25 n.) erhält man eine trübe Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen nicht klar wird, beim Filtrieren stets trübe durchläuft und ganz den Eindruck einer colloidalen Lösung macht. Setzt man zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich das Salz aus. Ebenso scheidet es sich im Dialysator aus.

Strontiumoxalat.

Das Strontiumoxalat wurde dargestellt durch Fällung einer kochenden Strontiumchloridlösung mit heisser Ammoniumoxalatlösung und längeres Erhitzen des Niederschlages mit Wasser. Darauf wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet wie bei den anderen Salzen. Nach der Analyse hat das Salz die Zusammensetzung:

$$SrC_2O_4 \quad H_2O.$$

Berechnet;	Gefunden:
Sr % 45,25	45,16

Die Resultate der Versuche sind folgende:

Lösungsmittel	Gramm-Rückstand in 50,052 ccm.	
	I. Versuch	II. Versuch
Wasser	0,0045 gr.	0,0044 gr.
Essigsäure 0,58 normal	0,0263 „	0,0262 „
„ 1,45 „	0,0311 „	0,0310 „
„ 2,89 „	0,0321 „	0,0320 „
„ 3,86 „	0,0299 „	0,0300 „
„ 5,79 „	0,0248 „	0,0249 „
„ 16,26 „	0,0030 „	0,0031 „

Bariumoxalat.

Das Bariumoxalat wurde auf folgende Weise hergestellt.

Oxalsäurelösung wurde in der Hitze mit Barytwasser neutralisiert, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade einige Stunden mit Wasser erhitzt[1]). Das Salz wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$Ba\,C_2\,O_4 + {}^1/_2\,H_2\,O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ba % 58,6	58,5

Lösungsmittel	Gramm-Rückstand in 50,052 ccm. I. Versuch	II. Versuch
Wasser	0,0077 gr.	0,0078 gr.
Essigsäure 0,565 normal	0,0422 „	0,0424 „
„ 1,425 „	0,0520 „	0,0519 „
„ 2,85 „	0,0556 „	0,0555 „
„ 3,85 „	0,0564 „	0,0565 „
„ 5,79 „	0,0511 „	0,0510 „
„ 17,30 „	0,0048 „	0,0048 „

Die nachstehende Kurventabelle ist nach denselben Prinzipien aufgestellt wie die vorige; jedoch entsprechen die auf der Abscisse stehenden Zahlen:

1, 2, 3 . . . .

hier einem Gesamtrückstande von:

0,01, 0,02, 0,03 . . . . g.

[1]) Groschuff, Berichte 34,3317. [1901].

Um also diese Kurventabelle mit der ersten direkt zu vergleichen, müsste man die Abcisse der ersten verzehnfachen.

Kurve I drückt die Löslichkeit des Calciumoxalates aus, II die des Strontiumoxalates und III die des Bariumoxalates.

Die hier gefundenen Löslichkeiten zeigen bei ungefähr 2,5 bis 3,5 norm. ein Maximum. Das stimmt mit den Leitfähigkeiten überein, welche nach Kohlrausch und Holborn[1]) ebenfalls bei diesen Konzentrationen ein Maximum zeigen.

Die Leitfähigkeiten bei 2,5 und 3,5 normal zeigen kaum eine Verschiedenheit (bei 2,5 normal $10^4 K_{18} = 16{,}19$ und bei 3,4 normal 16,05). Auch die Löslichkeiten bei diesen Normalitäten sind ziemlich gleich. Die geringen Unterschiede in den Löslichkeiten liegen aber in der ungekehrten Richtung wie die Leitfähigkeiten.

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, S. 155.

Lebenslauf.

Ich, Georg Muhs, wurde als Sohn des damaligen Obergrenzkontrolleurs, jetzigen Oberrevisors Johannes Muhs am 4. Oktober 1878 zu Tondern in Schleswig-Holstein geboren. Ich besuchte zunächst von Ostern 1885 an die Vorschule der Realschule zu Ottensen bei Hamburg. Von Ostern 1888 an besuchte ich das städtische Gymnasium zu Danzig, vom Januar 1892 an das König-Wilhelm-Gymnasium zu Breslau und von Ostern 1893 an das Realgymnasium am Zwinger zu Breslau, das ich Michaelis 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess um mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie zu widmen. Im Winter-Semester 1899/1900 studierte ich in Breslau, im Sommer-Semester 1900 in Kiel. Vom Winter-Semester 1900/1901 an studierte ich dauernd in Breslau, wo ich am 5. März 1904 das Verbandsexamen und am 8. Juni das Examen rigorosum bestand.

Seit dem April 1904 bin ich Assistent bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ladenburg.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Biltz, Claisen, Ebbinghaus, Freudenthal, Herz, Hintze, Ladenburg, Lenard, O. E. Meyer, Milch, Neumann, Sachs, Scholz.

Diesen Herren gestatte ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Zwischen kolloïdalen und typischen Lösungen besteht kein qualitativer, sondern nur ein quantitativer Unterschied.
2. Die meisten Katalysen können durch Zwischenreaktionen erklärt werden.
3. Das natürliche Vorkommen des gediegenen Selen ist bis jetzt noch nicht erwiesen.